

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. September 2001 (13.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/66830 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C25D 5/30, 3/20, 3/56, C22C 38/00

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE];
Erasmusstrasse 20, 10553 Berlin (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/00944

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. März 2001 (07.03.2001)

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MEYER, Heinrich [DE/DE]; Bismarckstrasse 8B, 14109 Berlin (DE).
WÜNCHE, Mathias [DE/DE]; Bahnhofstrasse 48, 16341 Zepernick (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

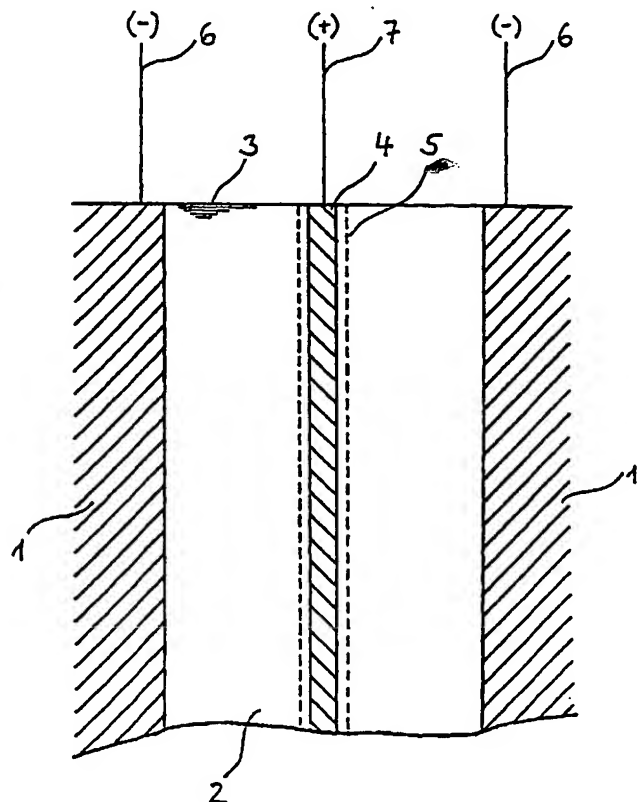
(30) Angaben zur Priorität:
100 13 298.7 9. März 2000 (09.03.2000) DE

(74) Anwalt: BRESSEL, Burkhard; Effert, Bressel und Kollegen, Radickestrasse 48, 12489 Berlin (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR APPLYING A METAL LAYER TO A LIGHT METAL SURFACE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM AUFBRINGEN EINER METALLSCHICHT AUF LEICHTMETALLOBERFLÄCHEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for applying a metal layer to surfaces of light metals. Iron of an aqueous deposition bath that contains Fe(II)-compounds is electrolytically deposited on the surfaces by means of dimensionally stable anodes which are insoluble in said deposition bath. The method is particularly suitable for coating cylinder bearing surfaces of internal combustion engines and of rotationally symmetrical components, especially valves, nozzles and other components of high-pressure injection systems for motors of motor vehicles, with layers that are provided with a very high resistance to wear and tear. The invention also relates to nanocrystalline iron/phosphor layers which can preferably be formed by depositing iron in the presence of compounds which contain orthophosphite and/or hypophosphite. Said layers are provided with good corrosion resistance in addition to the good resistance to wear and tear.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zum Aufbringen einer Metallschicht auf Oberflächen von Leichtmetallen vorgeschlagen, bei dem Eisen aus einem Fe(II)-Verbindungen enthaltenden wäßrigen Abscheidebad unter Verwendung von dimensionsstabilen, in dem Abscheidebad unlöslichen Anoden auf den Oberflächen elektrolytisch abgeschieden wird. Das Verfahren ist insbesondere zum Beschichten von Zylinderlaufflächen von Verbrennungsmotoren und von rotationssymmetrischen Teilen mit Schichten mit sehr hoher Verschleißbeständigkeit,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/66830 A3



(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),

OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen

Recherchenberichts:

21. März 2002

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

insbesondere von Ventilen, Düsen und anderen Teilen von Hochdruckeinspritzsystemen für Kraftfahrzeugmotoren geeignet. Außerdem betrifft die Erfindung nanokristalline Eisen/Phosphor-Schichten, die vorzugsweise durch Abscheidung von Eisen in Gegenwart von Orthophosphit und/oder Hypophosphit enthaltenden Verbindungen gebildet werden können. Diese Schichten weisen neben der guten Verschleißbeständigkeit auch eine gute Korrosionsbeständigkeit auf.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 01/00944

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C25D5/30 C25D3/20 C25D3/56 C22C38/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C25D C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| A | US 4 533 441 A (GAMBLIN RODGER L) 6 August 1985 (1985-08-06) column 4, line 46 -column 4, line 52 --- | 1,4,5 |
| A | EP 0 624 662 A (HUGHES AIRCRAFT CO) 17 November 1994 (1994-11-17) cited in the application column 1, line 12 -column 3, line 53 --- | 1,3,7 |
| A | DE 196 53 210 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 26 June 1997 (1997-06-26) cited in the application --- | |
| X | US 4 629 659 A (KYONO KAZUAKI ET AL) 16 December 1986 (1986-12-16) The whole document --- -/- | 8,9 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 September 2001

Date of mailing of the international search report

28.09.01

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Hammerstein, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 01/00944

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| X | US 4 746 412 A (UCHIDA HIROKI ET AL) 24 May 1988 (1988-05-24) cited in the application The whole document --- | 8,9 |
| A | US 3 086 927 A (HYMAN CHESSIN ET AL) 23 April 1963 (1963-04-23) claims 1,2; table 2 --- | 8,9 |
| A | US 4 101 389 A (UEDAIRA SATORU) 18 July 1978 (1978-07-18) claim 1 --- | 8,9 |
| A | EP 0 861 699 A (BASF AG) 2 September 1998 (1998-09-02) page 3, line 39 -page 3, line 42; examples 2,3 ----- | 8,9 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE01/00944

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See supplemental sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE01/00944

The International Searching Authority has established that this international application contains multiple (groups of) inventions as follows:

1. Claim nos.: 1-7

Claims 1-7 relate to an electrochemical method for depositing iron layers on light metal surfaces.

2. Claim nos.: 8-9

Claims 8-9 relate to a nanocrystalline iron/phosphorus layer. The production method and the substrate are not defined.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 01/00944

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|---|--|
| US 4533441 | A | 06-08-1985 | NONE | |
| EP 0624662 | A | 17-11-1994 | US 5368719 A CA 2122406 A JP 2577192 B JP 7166394 A KR 9615549 B | 29-11-1994 13-11-1994 29-01-1997 27-06-1995 18-11-1996 |
| DE 19653210 | A | 26-06-1997 | JP 9228092 A GB 2308387 A,B | 02-09-1997 25-06-1997 |
| US 4629659 | A | 16-12-1986 | JP 60177186 A JP 1714954 C JP 4001071 B JP 60177187 A JP 1016919 B JP 1530991 C JP 59211592 A AU 553714 B AU 2799884 A CA 1255246 A DE 3473477 D EP 0125658 A ES 532354 D ES 8605868 A KR 9000794 B | 11-09-1985 27-11-1992 09-01-1992 11-09-1985 28-03-1989 15-11-1989 30-11-1984 24-07-1986 15-11-1984 06-06-1989 22-09-1988 21-11-1984 01-04-1986 16-09-1986 16-02-1990 |
| US 4746412 | A | 24-05-1988 | NONE | |
| US 3086927 | A | 23-04-1963 | NONE | |
| US 4101389 | A | 18-07-1978 | JP 1202265 C JP 53124130 A JP 58033316 B JP 1344257 C JP 52140403 A JP 59010998 B CA 1072910 A DE 2722946 A FR 2352076 A GB 1519125 A NL 7705464 A | 25-04-1984 30-10-1978 19-07-1983 29-10-1986 24-11-1977 13-03-1984 04-03-1980 01-12-1977 16-12-1977 26-07-1978 22-11-1977 |
| EP 0861699 | A | 02-09-1998 | DE 19706524 A IL 123236 A JP 10298616 A TW 415861 B US 6036742 A | 20-08-1998 06-12-2000 10-11-1998 21-12-2000 14-03-2000 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/00944

| | | |
|---|---|---|
| A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C25D5/30 C25D3/20 C25D3/56 C22C38/00 | | |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK | | |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C25D C22C | | |
| Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen | | |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ | | |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | US 4 533 441 A (GAMBLIN RODGER L) 6. August 1985 (1985-08-06) Spalte 4, Zeile 46 -Spalte 4, Zeile 52 | 1,4,5 |
| A | EP 0 624 662 A (HUGHES AIRCRAFT CO) 17. November 1994 (1994-11-17) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 12 -Spalte 3, Zeile 53 | 1,3,7 |
| A | DE 196 53 210 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 26. Juni 1997 (1997-06-26) in der Anmeldung erwähnt | |
| X | US 4 629 659 A (KYONO KAZUAKI ET AL) 16. Dezember 1986 (1986-12-16) das ganze Dokument | 8,9 |
| -/- | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie | | |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 19. September 2001 | | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 28.09.01 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Bevollmächtigter Bediensteter Hammerstein, G |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/00944

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|---|--------------------|
| X | US 4 746 412 A (UCHIDA HIROKI ET AL) 24. Mai 1988 (1988-05-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---- | 8,9 |
| A | US 3 086 927 A (HYMAN CHESSIN ET AL) 23. April 1963 (1963-04-23) Ansprüche 1,2; Tabelle 2 ---- | 8,9 |
| A | US 4 101 389 A (UEDAIRA SATORU) 18. Juli 1978 (1978-07-18) Anspruch 1 ---- | 8,9 |
| A | EP 0 861 699 A (BASF AG) 2. September 1998 (1998-09-02) Seite 3, Zeile 39 -Seite 3, Zeile 42; Beispiele 2,3 ----- | 8,9 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 01/00944

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____

2. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich _____

3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☒ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt: _____

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☒ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-7

Die Ansprüche 1-7 betreffen ein elektrochemisches Verfahren zur Abscheidung von Eisenschichten auf Leichtmetalloberflächen.

2. Ansprüche: 8-9

Die Ansprüche 8-9 betreffen eine nanokristalline Eisen/Phosphor Schicht. Die Art der Herstellung und das Substrat sind nicht definiert.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/00944

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|---|--|
| US 4533441 A | 06-08-1985 | KEINE | |
| EP 0624662 A | 17-11-1994 | US 5368719 A CA 2122406 A JP 2577192 B JP 7166394 A KR 9615549 B | 29-11-1994 13-11-1994 29-01-1997 27-06-1995 18-11-1996 |
| DE 19653210 A | 26-06-1997 | JP 9228092 A GB 2308387 A, B | 02-09-1997 25-06-1997 |
| US 4629659 A | 16-12-1986 | JP 60177186 A JP 1714954 C JP 4001071 B JP 60177187 A JP 1016919 B JP 1530991 C JP 59211592 A AU 553714 B AU 2799884 A CA 1255246 A DE 3473477 D EP 0125658 A ES 532354 D ES 8605868 A KR 9000794 B | 11-09-1985 27-11-1992 09-01-1992 11-09-1985 28-03-1989 15-11-1989 30-11-1984 24-07-1986 15-11-1984 06-06-1989 22-09-1988 21-11-1984 01-04-1986 16-09-1986 16-02-1990 |
| US 4746412 A | 24-05-1988 | KEINE | |
| US 3086927 A | 23-04-1963 | KEINE | |
| US 4101389 A | 18-07-1978 | JP 1202265 C JP 53124130 A JP 58033316 B JP 1344257 C JP 52140403 A JP 59010998 B CA 1072910 A DE 2722946 A FR 2352076 A GB 1519125 A NL 7705464 A | 25-04-1984 30-10-1978 19-07-1983 29-10-1986 24-11-1977 13-03-1984 04-03-1980 01-12-1977 16-12-1977 26-07-1978 22-11-1977 |
| EP 0861699 A | 02-09-1998 | DE 19706524 A IL 123236 A JP 10298616 A TW 415861 B US 6036742 A | 20-08-1998 06-12-2000 10-11-1998 21-12-2000 14-03-2000 |